

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 43 07 204 A 1**

(51) Int. Cl. 5:
B 01 J 19/12
B 01 D 53/00
C 02 F 1/32
A 62 D 3/00
// A61L 2/10

DE 43 07 204 A 1

(21) Aktenzeichen: P 43 07 204.6
(22) Anmeldetag: 8. 3. 93
(43) Offenlegungstag: 15. 9. 94

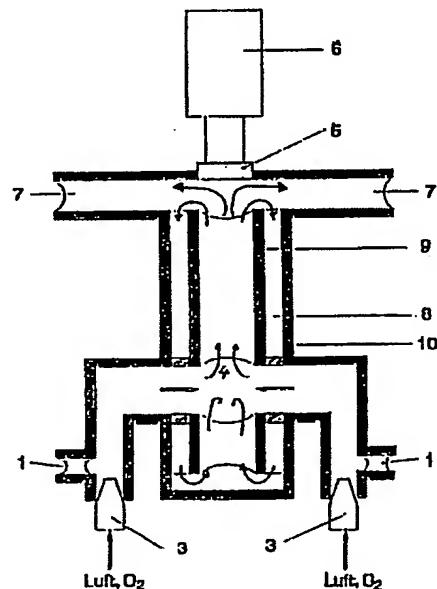
(71) Anmelder:
Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743 Jena, DE

(72) Erfinder:
Ziegler, Wolfgang, O-6908 Jena-Winzerla, DE;
Kleinschmidt, Jürgen, O-4850 Weißfels, DE;
Körner, Ursula, O-6902 Jena-Lobeda, DE; Unkroth,
Angela, O-6902 Jena-Lobeda, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Anordnung zur Reinigung von Flüssigkeiten und/oder Gasen

(57) Die Erfindung betrifft eine Anordnung zur Entgiftung von Flüssigkeiten und/oder Gasen, bei der ein Flüssigkeits- und/oder Gasstrom in einem Durchflußreaktorführbar ist, in dessen Innenraum Licht einer UV-Lichtquelle einkoppelbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchflußreaktor für die Medien (Gase, Flüssigkeiten) mit mindestens einem Excimerlaser (6) so verbunden ist, daß Laserlicht über mindestens ein Eintrittsfenster (5) in den Durchflußreaktor und in das Medium einstrahlt. Der Durchflußreaktor ist als Prallstrahlreaktor ausgeführt.



Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07.94 408 037/48

7/37

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Anordnung zur Reinigung von Flüssigkeiten und/oder Gasen gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Die Erfindung wird vorteilhaft dort eingesetzt, wo organische Giftstoffe, die in Flüssigkeiten oder Gasen enthalten sind, zu Kohlendioxid, Wasser und anderen vergleichsweise umweltverträglichen Produkten, z.B. Salzsäure, zersetzt werden sollen.

UV-Strahlung wird schon seit einigen Jahrzehnten zur Entkeimung von Trinkwasser und zur Sterilisierung von speziellen Räumen in Kliniken erfolgreich eingesetzt. Dabei wird das zu entkeimende Wasser üblicherweise mit der UV-Strahlung von Niederdruck-Quecksilber-Dampflampen bestrahlt (z.B. Prospekt: UV-Entladungsanlagen, WDECO-GmbH, Herford; UviTox, Fa. VitaTec UV-Systeme GmbH, Freigericht).

Seit einigen Jahren werden mittels UV-Strahlen Substanzen, zum Beispiel chlorsubstituierte Kohlenwasserstoffe, Tenside, AOX, POX, CSB, Pestizide, Cyanide, erfolgreich oxidativ abgebaut oder ihre Konzentration in Abwälsern zumindest stark reduziert. Die Stoffe werden dabei, abhängig von der Ausgangssubstanz zu vergleichsweise harmlosen Produkten wie Kohlendioxid, Wasser, Salzsäure usw., umgewandelt.

Als Strahlungsquellen dienen Quecksilberhochdruck- und Niederdruckentladungslampen (z.B. Prospekte: Ultra-Systems UV-Oxidation, Heidelberg; VitaTec UV-Systeme GmbH, Freigericht).

In sauerstoffhaltigen Medien entsteht dabei als Nebenprodukt Ozon. Ozon ist eine stark oxidierende Substanz. Die oxidierende Wirkung von Ozon wird durch Anwesenheit von UV-Strahlung noch erhöht. Durch UV-Strahlung wird in Wasser gelöstes Ozon mit hoher Quantenausbeute in Hydroxylradikale zerlegt. Die Hydroxylradikale sind bekanntlicherweise die wirkungsvollsten Oxidanten.

Die bekannten Fotoreaktoren auf der Basis von Quecksilberdampflampen haben einige Nachteile:

Die Quecksilberdampflampe selbst oder die strömende Flüssigkeit (bzw. das Gas) sind von einem (meist zylinderförmigen) Mantel aus Quarzglas umgeben. Quarzglas ist UV-durchlässig. Diese Quarzglasröhre muß häufig gereinigt werden, da sich an ihren Wänden oft Schichten ablagern, die die UV-Strahlung absorbieren. Die Wirksamkeit des Fotoreaktors wird stark gemindert.

Die kurzwellige UV-Strahlung bewirkt im Quarzglas die Bildung von Farbzentrren. Das Quarzglas verfärbt sich gelb-braun und absorbiert die UV-Strahlung in erhöhtem Maße.

Röhren aus Quarzglas sind teuer und sehr zerbrechlich.

Die beabsichtigten Fotoreaktionen zur Bildung von Ozon aus Luftsauerstoff sowie die Fotoreaktion der organischen Giftstoffe selbst verlaufen nur bei kurzwelliger UV-Strahlung ($\lambda \leq 200$ nm) mit genügend hohen Quantenausbeuten. Gerade in diesem Spektralbereich sind die Intensitäten von Quecksilberdampflampen außerordentlich gering. Ein großer Teil der Strahlungsenergie wird bei höheren Wellenlängen als Wärmestrahlung emittiert. Die Lampen unterliegen Alterungserscheinungen, die ihre Wirkung mindern.

Die Erfindung verfolgt das Ziel, eine Anordnung zur Entgiftung von Flüssigkeiten und Gasen auszugeben, die mit einem hohen Wirkungsgrad, kontinuierlich, zeitlich beständig und vergleichsweise kostengünstig Flüs-

sigkeiten und Gase entgiftet. Im Reaktor sollen Röhren aus Quarzglas wegen ihrer oben genannten Nachteile nicht verwendet werden.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt mit einer Anordnung erfundungsgemäß durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1.

In die Wandung eines rohrförmigen Durchflußreaktors ist mindestens ein Lichteintrittsfenster eingebaut. Ein Excimerlaser ist so vor dem Lichteintrittsfenster angeordnet, daß Laserlicht über mindestens ein Lichteintrittsfenster in den Innenraum des Durchflußreaktors einstrahlt. Die zu reinigenden Medien (Gase, Flüssigkeiten) strömen durch den Durchflußreaktor und werden der Lichtstrahlung ausgesetzt.

Der Durchflußreaktor hat verschiedene Formen, die eine verschiedene gründliche und effektive Reinigungswirkung gewährleisten. Im einfachsten Fall ist der Durchflußreaktor ein Rohr, vorzugsweise mit einem verengtem Querschnitt an der Stelle des Lichteintrittsfensters.

Der Durchflußreaktor kann auch als ein T-Stück, ein Kreuz-Stück oder ein Doppelkreuz-Stück ausgebildet sein.

Ein Durchflußreaktor in der Ausbildung als Prallstrahlreaktor gewährleistet für bestimmte Anwendungen die größte Effektivität der Reinigungswirkung.

Der Prallstrahlreaktor besteht aus mindestens zwei Zuleitungen für das zu reinigende Medium, Düsen in weiteren Zuleitungen zum zusätzlichen Einleiten von Reaktionsmedien und/oder Katalysatoren in die Zuleitungen des zu reinigenden Mediums und mindestens einem Abfluß.

Die Austrittsöffnungen der Zuleitungen für das zu reinigende Medium liegen einander so gegenüber, daß die Medienströme aufeinandertreffen. Die Austrittsöffnungen der Zuleitungen münden in ein vorzugsweise rechtwinklig verbundenes Innenrohr ein.

Gegenüber dem mindestens einen Austrittsende des Innenrohres ist mindestens ein Lichteintrittsfenster in der Wandung des Prallstrahlreaktors eingebaut, auf das die Strömung trifft. Vor jedem Lichteintrittsfenster ist außerhalb des Durchflußreaktors ein Excimerlaser angeordnet, dessen Laserlicht den Flüssigkeits- und/oder Gasstrom durch das Lichteintrittsfenster bestrahlt. Der Prallstrahlreaktor ist vorzugsweise so ausgebildet, daß die mindestens zwei Zuleitungen für den Flüssigkeits- und/oder Gasstrom etwa mittig in einem Mantel eines beidseitig offenen Innenrohres enden und dort den Reaktionsraum (4) zur Verwirbelung bilden. An einem Ende des Innenrohres ist in einem Abstand das Lichteintrittsfenster für das Laserlicht gegenüberliegend angeordnet. Das Innenrohr ist von einer Außenwand des Durchflußreaktors so umgeben, daß sich ein Rückströmkanal bildet, in dem der Teil des nicht unmittelbar am Lichteintrittsfenster vorbeiströmenden Stoffgemisches nochmals dem Reaktionsraum zugeführt wird. Die rohrförmigen Querschnitte sind so ausgelegt, daß der teilweisen Strömungsrücklauf vom fensterseitigen Austrittsende des Innenrohres durch den Rückströmkanal zum Reaktionsraum gewährleistet ist. Die Rückführung des weniger intensiv bestrahlten Stoffgemisches gewährleistet einen hohen Grad der Reinigung.

Als UV-Strahlungsquelle kommt ein Multigasexcimerlaser zum Einsatz. Excimerlaser sind gepulste Gaslaser und zeichnen sich durch hohe mittlere Leistungen bei den Wellenlängen $\lambda = 308$ nm, 248 nm, 193 nm, 157 nm aus. Insbesondere im Bereich $\lambda \leq 200$ nm existieren gegenwärtig keine vergleichbaren intensiven

Strahlungsquellen. Die Excimerlaser emittieren keine zusätzliche Strahlung im IR-Bereich, die zu Erwärmungen und damit zu Energieverlusten führen würde.

Die gerichtete Strahlung des Excimerlasers wird durch ein UV-strahlungsdurchlässiges Fenster (z. B. aus CaF₂, MgF₂ oder LiF) in den Durchflußreaktor einge-koppelt. Diese Materialien sind auch bei $\lambda \leq 150$ nm noch sehr gut strahlendurchlässig. Ein Fenster ist bei Verschmutzung oder Beschädigung wesentlich leichter zu reinigen oder zu wechseln als die üblichen Quarzröh-ren.

Der Durchflußreaktor ist aus chemisch resistentem Material (z. B. Kynar) gefertigt. Eine weitere Mög-lichkeit ist daß die Innenwandungen eines metallischen Reaktors mit einem Fluorkunststoff (z. B. Teflon) ausge-kleidet sind. Diese Kunststoffe sind stabil gegen aggressive Gase (HCl, F₂) und/oder Flüssigkeiten.

Weiterhin zeichnen diese Stoffe sich dadurch aus, daß Schmutzpartikel schlecht auf ihrer Oberfläche haften.

Zur Erhöhung der Effektivität der Zersetzung der Giftstoffe wird Luftsauerstoff oder reiner Sauerstoff mittels Düsen in das zu reinigende Medium eingeblasen und nach dem Prinzip des sogenannten "Prallstrahlreak-tors" gut mit vermischt. Die entstehenden Wirbel und Blasen bewirken weiterhin, daß Schichtbildung auf dem Eintrittsfenster und an den Reaktorwänden ver-mindet werden. Mit Hilfe der Erfindung ist eine selektive Zersetzung der Verunreinigungen dadurch möglich, daß bestimmte Stoffe durch die Auswahl einer bestimmten Laserwellenlänge oder einer bestimmten Bestrahlungsdauer zersetzt werden. Zur Aktivierung der chemischen Reaktionen wird ein Katalysator in der Reak-tionszone des Durchflußreaktors angeordnet, der vor-zugsweise aus Eisen, Mangan, Titanoxid und Zusatzstof-fen besteht. Katalysatoren können aber auch über die Zuleitungen der Medien kontinuierlich zugegeben wer-den.

Die Erfindung soll an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. Es zeigen:

Fig. 1 Anordnung zum Entgiften von Flüssigkeiten und Gasen

- a) Rohr als Durchflußreaktor
- b) verengtes Rohr als Durchflußreaktor
- c) T-Stück als Durchflußreaktor
- d) Kreuzstück als Durchflußreaktor

Fig. 2 Anordnung zum Entgiften von Flüssigkeiten und Gasen als Prallstrahlreaktor.

Die Anordnung zur Entgiftung von Flüssigkeiten und/oder Gasen besteht gemäß Fig. 1a) aus einem Rohr, das eine Zuleitung 1 und eine Ableitung 7 hat. In den Mantel des Rohres ist ein Lichteintrittsfenster 5 aus CaF₂ eingebaut.

Ein Excimerlaser 6 ist vor dem Lichteintrittsfenster 5 so angeordnet, daß Laserlicht in den Innenraum des Rohres gelangt. Das am Lichteintrittsfenster vorbeiströmende Medium (Flüssigkeiten und /oder Gase) wird intensiv bestrahlt und dadurch entgiftet.

Der Querschnitt des Rohres ist gemäß Fig. 1b) ver-engt, damit das am Lichteintrittsfenster vorbeiströmende Medium großflächiger am Lichteintrittsfenster 5 vor-beiströmt und in der Reaktionszone 2 intensiver be-strahlt wird.

Gemäß Fig. 1c) ist der Durchflußreaktor als T-Stück aufgebaut. Das T-Stück hat eine Zuleitung 1 am T-Grund und zwei Ableitungen 7 am Topf. Gegenüber dem T-Grund ist am T-Kopf das Lichteintrittsfenster 5

in die Wandung des T-Stückes eingebaut.

Der Flüssigkeits- oder Gasstrom trifft vom T-Grund kom mend auf das Lichteintrittsfenster auf. Die Strö-mung verwirbelt in der Reaktionszone 2 am T-Kopf und verläßt nach der Behandlung mit den UV-Strahlen das T-Stück durch die Ableitungen 7.

Das Doppel-T-Stück gemäß Fig. 1d) hat vier Ablei-tungen 7. Diese Anordnung gewährleistet durch gleich-mäßige Strömungsverhältnisse eine intensivere Be-handlung des zu reinigenden Mediums.

Fig. 2 stellt eine Ausführung eines Prallstrahlreaktors dar und ist als eine spezielle Ausbildung des T-Stückes gemäß Fig. 1c) anzusehen.

Die Anordnung wird für die Verwendung zur Reini-gung von Abwasser beschrieben.

Das zu reinigende Abwasser fließt durch mehrere Zu-leitungen 1 in den Reaktionsraum 4 des Prallstrahlreak-tors hinein. Der Prallstrahlreaktor ist aus dem Fluor-kunststoff Kynar gefertigt.

In den Zuleitungen 1 sind Düsen 3 angeordnet, die Luft oder reinen Sauerstoff mit ausreichend hohem Druck in das Abwasser einblasen. Die O₂-Konzentration im Abwasser wird erhöht und durch die entstehen-den Blasen wird eine genügend große Reaktionsoberflä-che erzeugt.

Die mit Sauerstoff angereicherten Abwasserströme sind im Reaktionsraum 4 aufeinander gerichtet und ver-wirbeln intensiv. Der Reaktionsraum 4 wird durch die Eintrittsöffnungen und den mittleren Bereich eines beid-seitig offenen, zentrisch gelagerten Innenrohres 9 gebil-det. Der Vermischungseffekt wird durch das Aufeinan-derprallen der O₂ – H₂O – vorvermischten Ströme im Reaktionsraum 4 noch erhöht (Prinzip des Prallstrahlreak-tors).

Das Abwasser-Gasmisch strömt im Innenrohr 9 in Richtung der Ableitungen 7. Auf diesem Weg prallt das Gemisch auf das Lichteintrittsfenster 5 und wird durch Laserstrahlung des außen, vor dem Lichteintrittsfenster 5 angeordneten Excimerlasers intensiv bestrahlt. In den Bereichen hoher Intensität, d. h. nahe der Fensterinnen-oberfläche finden die wesentlichen Abbaureaktionen statt. Über die Abflußleitungen 7 verläßt das gereinigte Abwasser den Reaktor. Durch geeignete Dimensionie-rung der Querschnitte der Zuleitungen 1, des Reaktions-raumes 4, des Rückströmkanales 8, der Außenwand 10 und der Ableitungen 7 und durch Ventile für das zu-bzw. abfließende Abwasser werden geeignete Strö-mungsverhältnisse so geschaffen, daß die durch Berei-che niedriger Lichtbestrahlungs-Intensität geflossenen Abwasserströme über einen zylindrischringförmigen Rückströmkanal 8, der durch die Innenseite der Außen-wand 10 des Prallstrahlreaktors und die Außenseite des Innenrohres 9 gebildet ist, wieder dem Verwirbelungs-raum 4 zugeführt, in Richtung Lichteintrittsfenster 5 bewegt und erneut bestrahlt werden.

Bezugszeichenliste

- 1 Zuleitung
- 2 Reaktionszone
- 3 Düsen
- 4 Reaktionsraum
- 5 Lichteintrittsfenster
- 6 Excimerlaser
- 7 Ableitung
- 8 Rückströmkanal
- 9 Innenrohr
- 10 Außenwand

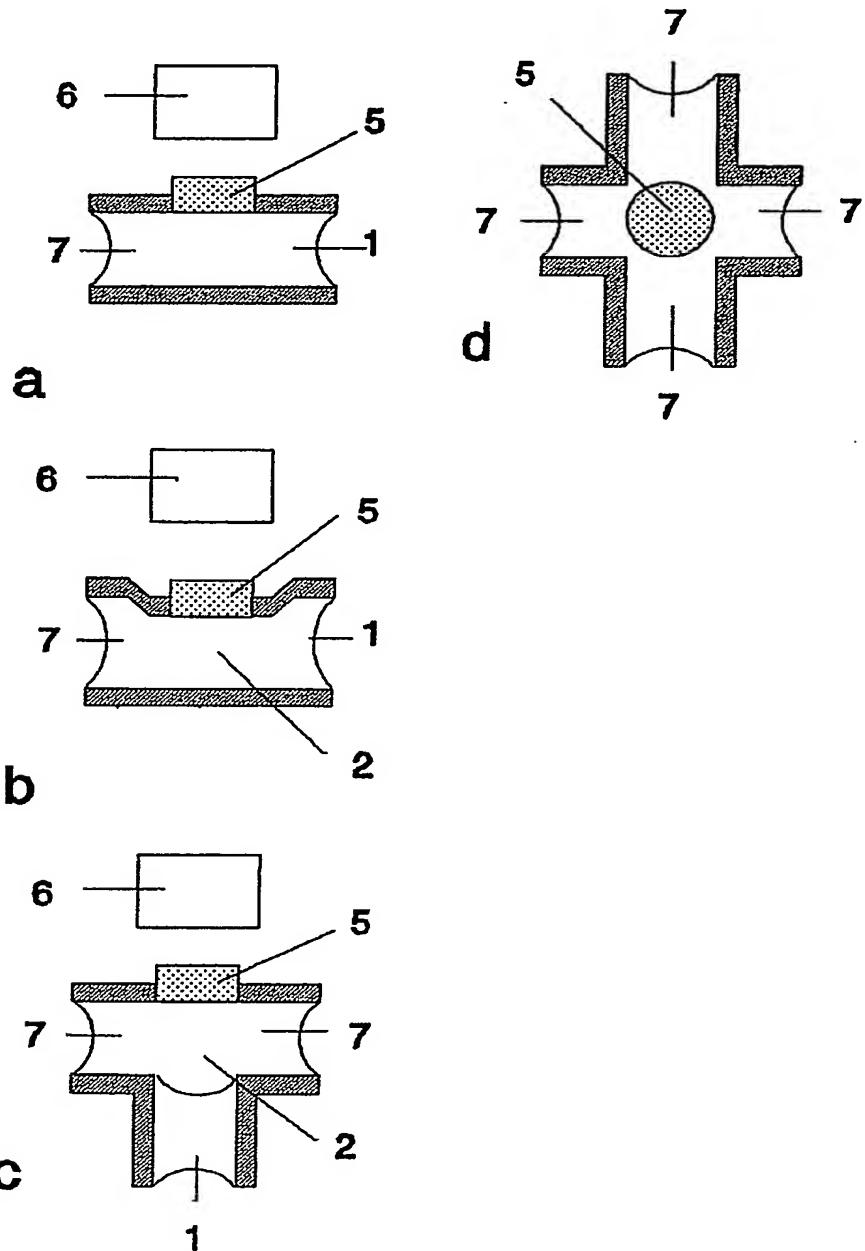
Patentansprüche

1. Anordnung zur Entgiftung von Flüssigkeiten und/oder Gasen, bei der der Flüssigkeits- oder Gasstrom in einem Durchflußreaktor führbar ist, in dessen Innenraum Licht einer UV-Lichtquelle ein-koppelbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchflußreaktor für die Medien (Gase, Flüssigkeiten) mit mindestens einem Excimerlaser (6) so ver- 5
bunden ist, daß Laserlicht über mindestens ein Lichteintrittsfenster (5) in die im Durchflußreaktor strömenden Flüssigkeiten und/oder Gase ein-strahlt.
2. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekenn- 10
zeichnet, daß der Durchflußreaktor ein Durchfluß- rohr, vorzugsweise mit einem verengtem Quer-schnitt im Bereich des Lichteintrittsfensters (5) ist.
3. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekenn- 15
zeichnet, daß der Durchflußreaktor ein T-Stück oder davon entsprechend gebildete Vielfache, zum Beispiel ein Kreuz-Stück oder Doppelkreuz-Stück, ist.
4. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekenn- 20
zeichnet, daß Durchflußreaktor ein Prallstrahlreak-tor ist.
5. Anordnung nach einem der Ansprüche von 2 bis 25
4, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchflußreak-tor mit resistentem Material, vorzugsweise aus Edelstahl oder aus Kynar hergestellt oder damit ausgekleidet ist.
6. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekenn- 30
zeichnet, daß das Eintrittsfenster (5) aus einem UV-durchlässigem Material, vorzugsweise aus CaF₂, MgF₂ oder LiF₂ hergestellt ist.
7. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekenn- 35
zeichnet, daß zur Aktivierung der chemischen Re-aktionen ein Katalysator in der Reaktionszone (2) des Durchflußreaktors angeordnet ist, der vorzugs-weise aus Eisen, Mangan, Titanoxid und Zusatzstof-fen besteht.
8. Anordnung nach Anspruch 4, dadurch gekenn- 40
zeichnet, daß der Prallstrahlreaktor aus mindestens zwei Zuleitungen (1) für das zu reinigende Medium, Düsen (3) in weiteren Zuleitungen zum zusätzlichen Einleiten von Reaktionsmedien und/oder Ka-talysatoren und mindestens einem Abfluß (7) be-steht wobei
die Austrittsöffnungen der Zuleitungen (1) eiman- 45
der gegenüberliegend sind,
die Austrittsöffnungen der Zuleitungen in ein In- 50
nenrohr (9) einmünden und dieser Bereich einen Reaktionsraum (4) zur Verwirbelung bildet,
gegenüber dem mindestens einem Austrittsende des Innenrohres (9) mindestens ein Lichteintritts-fenster (5) in der Wandung des Prallstrahlreaktors 55
eingebaut ist
und vor jedem Lichteintrittsfenster (5), außerhalb des Durchflußreaktors, ein Excimerlaser (6) ange-ordnet ist.
9. Anordnung nach Anspruch 8, dadurch gekenn- 60
zeichnet, daß die mindestens zwei Zuleitungen (1) etwa mittig in einem Mantel eines beidseitig offenen Innenrohres (9) enden und dort den Reaktions-raum (4) zur Verwirbelung bilden, an einem Ende des Innenrohres (8) in einem Abstand das Lichtein-trittsfenster (5) gegenüberliegend angeordnet ist, 65
das Innenrohr (9) von einer Außenwand (10) des Durchflußreaktors so umgeben ist, daß sich ein

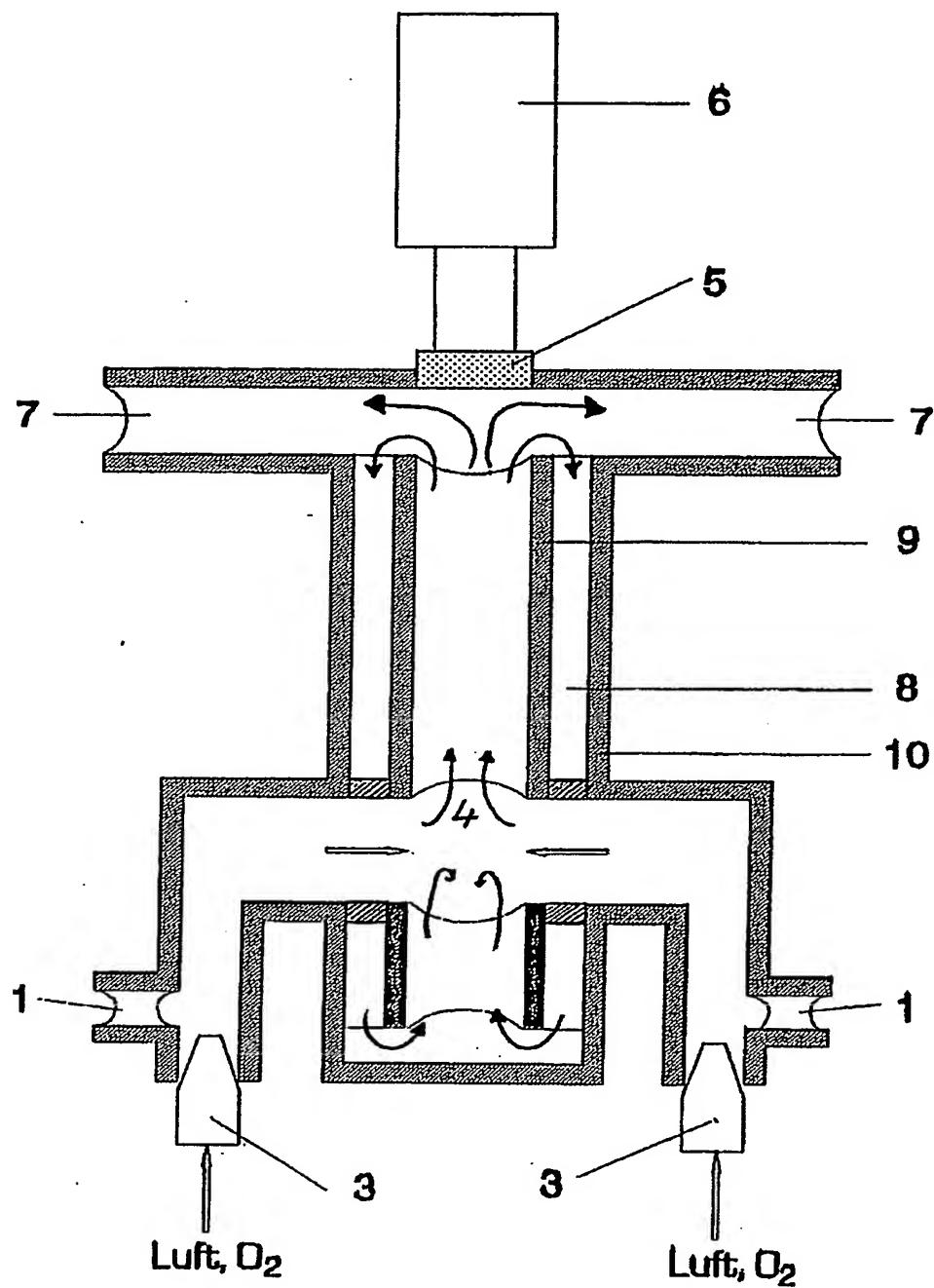
Rückströmkanal (8) bildet, wobei die rohrförmigen Querschnitte so ausgelegt sind, daß ein teilweiser Strömungsrücklauf vom fensterseitigen Austritts-endе des Innenrohres (9) durch den Rückströmkana-l (8) zum Reaktionsraum (4) gewährleistet ist.

10. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekenn-zeichnet, daß in der Reaktionszone (2) des Durch-flußreaktors ein Katalysator angeordnet ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen



Figur 1



Figur 2